

01.02.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 17 MAR 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 2月 8日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第030659号

出願人

Applicant (s):

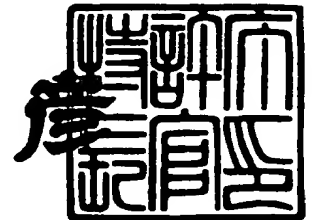
大日本インキ化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3011631

【書類名】 特許願
 【整理番号】 11AS101039
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 B32B 27/12
 C09J175/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町 2 - 1 5 - 1 - 2 0 9
 【氏名】 竹田 伸吾

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市常盤町 3 - 1 7 - 1 4
 【氏名】 竹内 秀行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府泉大津市条南町 4 - 1 7 - 2 0 9
 【氏名】 佐竹 英司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府富田林市藤沢台 2 - 2 - 3 7 9
 【氏名】 玉木 淑文

【特許出願人】

【識別番号】 000002886
 【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社
 【代表者】 奥村 晃三

【代理人】

【識別番号】 100088764
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 勝利
 【電話番号】 03-5203-7751

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700878

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物

【特許請求の範囲】

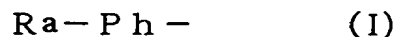
【請求項 1】 (イ) 感熱凝固温度が 40～90℃である水系ウレタン樹脂と、(ロ) 会合型増粘剤からなることを特徴とする多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

【請求項 2】 水系ウレタン樹脂(イ)が、軟化温度 120～240℃のウレタン樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

【請求項 3】 水系ウレタン樹脂(イ)が、平均粒子径 0.1～5 μm の水系ウレタン樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

【請求項 4】 水系ウレタン樹脂(イ)が、HLB 10～18 のノニオン性乳化剤で分散された水系ウレタン樹脂であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

【請求項 5】 ノニオン性乳化剤が下記構造式 (I) で表される骨格を有するノニオン性乳化剤



R : 炭素数 1～9 のアルキル基、アリール基あるいはアルキルアリール基

a : 1～3 の整数

Ph : フェニル環残基

であることを特徴とする請求項 4 記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

【請求項 6】 会合型増粘剤(ロ)が、末端に疎水基を含有し、分子鎖中にウレタン結合を含有することを特徴とする請求項 1～5 いずれか記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

【請求項 7】 末端の疎水基が下記構造式 (I) で表される骨格を有する会合型増粘剤



R : 炭素数 1～9 のアルキル基、アリール基あるいはアルキルアリール基

a : 1～3 の整数

Ph : フェニル環残基

であることを特徴とする請求項 1～6 いずれか記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

【請求項 8】 水系ウレタン樹脂(4)が、分子鎖中に (A) エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも 50 重量%以上含有するポリオキシアルキレングリコール及び／又は (B) エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも 50 重量%以上含有する片末端ポリオキシアルキレングリコールを含有するものであることを特徴とする請求項 1～7 いずれか記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質を形成する水系ウレタン樹脂組成物に関する。更に詳しくは、シャープな感熱凝固性を有し、特に繊維基材に含浸加工あるいはコーティング加工した場合に、マイグレーションもなく繊維基材中に均一に充填され、かつ乾燥後に均一な多孔質層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与える繊維基材、特に人工皮革用に適した多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の人工皮革の製造方法は、ウレタン樹脂の有機溶媒溶液を繊維材料基体中含浸又は塗布し、ウレタン樹脂に対し貧溶媒で、かつ当該有機溶媒と相溶性のある凝固液（通常は水）中通して凝固させ、次いで水洗、乾燥させる湿式凝固法と呼ばれる方法が知られている。しかし、この際工業的に使用されているジメチルホルムアミド（DMF）等の有機溶剤は毒性が強く、回収に多額のコストがかかるという問題があった。これらの問題点を解決するために、繊維材料基体中含

浸又は塗布するウレタン樹脂を有機溶剤タイプから水系ウレタン樹脂に移行すべく検討がなされているが、満足すべき風合いと物性を有した人工皮革は得られていない。

【0003】

この大きな理由としては、水系ウレタン樹脂を繊維材料基体に含浸し加熱乾燥した場合、水が繊維材料基体の表面より蒸発し、水の移動に引き連られて水系ウレタン樹脂が繊維材料基体の表面に移行するマイグレーションを起こすことが挙げられる。このマイグレーションによって、ウレタン樹脂は繊維材料基体の表面に移行し内部はほとんど付着していない状態となるため、風合いが硬く、折れ皺の出来やすい状態の人工皮革しか得られなかった。そこで、このマイグレーションを防止するため種々の検討がなされてきた。

【0004】

例えば①特公昭55-51076号公報に開示されているような感熱ゲル化剤を添加し感熱凝固性を付与した合成樹脂エマルジョンを熱水中で凝固する方法がある。②特公昭59-1823号公報に開示されているような、アニオン性界面活性剤で乳化して、カルボキシル基を持つウレタン樹脂を作成し、後で少量のノニオン性界面活性剤を添加し貯蔵安定性を有したポリウレタシエマルジョンに、感熱凝固剤を添加したポリウレタンエマルジョン配合液を含浸または塗布したのち、熱風または熱水で加熱し感熱凝固する方法がある。また、③特開平6-316877号公報に開示されているような強制乳化されたエマルジョンに無機塩類を溶解した水系樹脂組成物を付与し加熱乾燥する方法もある。更に、④特公平6-60260公報に開示されているようにマイクロバルーンを加えた水系ウレタン樹脂組成物を感熱凝固させるとともに、マイクロバルーンを発泡させて発泡体を形成したものがある。

【0005】

しかし①においてはマイグレーション防止は可能であるが、含浸液の一部が凝固浴中に流出して凝固し、凝固したゲル物が加工物の表面に再付着するという問題が起こる。またポリウレタン樹脂濃度が低下するにつれて感熱凝固性が低下し、ウレタン樹脂の熱水中への流出が更に起こりやすくなる問題がある。②におい

ては樹脂組成物が主にアニオン性であるため、感熱凝固性促進剤の無機塩（特に2価以上の金属塩）を添加した場合、樹脂組成物の安定性が非常に悪く配合上問題がある。また加工方法が熱風乾燥の場合は、皮膜化した樹脂内部を見ると多孔質層を形成せず、また樹脂付着量が増加するにつれて風合いが硬くなる傾向にある。加工方法が熱水凝固の場合は①と同様の問題が起こる。③においては熱風乾燥であるため②と同様に多孔質層を形成しない。また無機塩類を多量に使用するため加工後の繊維中に無機塩類が残留し、そのまま人工皮革として使用するには問題がある。④においては多孔質層を形成させるためにマイクロバルーンを添加したものであるが、添加したマイクロバルーンに起因して熱やけによる着色がおきたり、風合いが硬くなったり、孔の径が大きくまた基本的には独立した孔であるため、風合いや物性の点でまだ十分な性能が得られない。

【0006】

以上の如く従来の技術では、人工皮革として満足すべき風合いと物性を有するものは得られず、特に本発明の目的である、乾燥後のウレタン樹脂が多孔質層を形成し、溶剤系と同等の充実感と腰のある風合いを与えるものは全く無かった。

【0007】

尚、本発明における「多孔質」とは繊維中に充填された水系ウレタン樹脂組成物の乾燥皮膜中に均一に多数の小さな孔が存在している状態を表す。（図1の写真を参照）

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の課題は、常温では安定であって、感熱凝固、特にスチームによる感熱凝固によりシャープな感熱凝固性を有し、特に繊維基材に含浸加工あるいはコーティング加工した場合に、マイグレーションもなく繊維基材中に均一に充填され、かつ乾燥後に均一な多孔質層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与える水系ウレタン樹脂組成物にある。

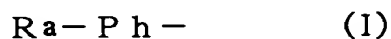
【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記課題を解決する多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物につ

いて鋭意研究の結果、本発明を完成するに至ったものである。

【0010】

即ち、本発明は、(i)感熱凝固温度が40～90℃である水系ウレタン樹脂と、(ii)会合型増粘剤からなる事を特徴とする多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物、好ましくは水系ウレタン樹脂が、軟化温度120～240℃のウレタン樹脂である、好ましくは水系ウレタン樹脂が、平均粒子径0.1～5μmの水系ウレタン樹脂であること、好ましくは水系ウレタン樹脂が、HLB10～18のノニオン性乳化剤で分散されていること、好ましくはノニオン性乳化剤が、下記構造式(I)で表される骨格を有するノニオン性乳化剤



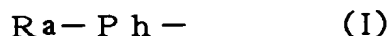
R：炭素数1～9のアルキル基、アリール基あるいはアルキルアリ

ール基

a：1～3の整数

Ph：フェニル環残基

好ましくは会合型増粘剤が、末端に疎水基を含有し、分子鎖中にウレタン結合を含有すること、好ましくは会合型増粘剤の末端の疎水基が下記構造式(I)で表される骨格を有する会合型増粘剤であること、



R：炭素数1～9のアルキル基、アリール基あるいはアルキルアリ

ール基

a：1～3の整数

Ph：フェニル環残基

好ましくは水系ウレタン樹脂が、分子鎖中に(A)エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも50重量%以上含有するポリオキシアルキレングリコール及び／又は(B)エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも50重量%以上含有する片末端ポリオキシアルキレングリコールを含有するものであること特徴とする多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の感熱凝固温度が40～90℃である水系ウレタン樹脂とは、樹脂液がこの温度範囲で凝固するものである。ここで言う「感熱凝固温度」とは、樹脂液50gを100mlのガラス製ビーカーにとり、内容物を温度計で攪拌しつつ、そのビーカーを95℃の熱水で徐々に加熱し、内容物が流動性を失い凝固する温度をいうものである。

【0012】

感熱凝固温度が40℃未満では、樹脂自体の安定性が悪く、特に夏場の保管時に凝集物を発生したり、ゲル化したりする等の問題があり、また90℃を越える場合は、凝固性がシャープでなくなり、繊維内に樹脂が均一に充填しにくく、一部マイグレーションを起こすため不適當である。更に好ましい感熱凝固温度は、45～80℃である。

【0013】

かかる水系ウレタン樹脂の製法としては、従来公知のいかなる方法でもよく、例えば、

- ①特定のHLBを有するノニオン性乳化剤を使用してウレタン樹脂を乳化分散させる方法、
- ②特定のHLBを有するノニオン性乳化剤を使用して末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを乳化分散させポリアミンで鎖伸長させる方法、
- ③特開昭57-39286号公報記載のポリエチレングリコールを共重合させる方法、
- ④感熱凝固剤を含有した水系ウレタン樹脂等が挙げられる。

【0014】

本発明の水系ウレタン樹脂の製造に用いられるジイソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-フェレンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレ

ンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、イソホロンイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンイソシアネート等が挙げられる

【0015】

本発明の水系ウレタン樹脂の製造において用いられるイソシアネート基と反応し得る活性水素含有化合物は、好ましくは平均分子量300~10,000、より好ましくは500~5,000の高分子量活性水素含有化合物と、好ましくは平均分子量300以下の低分子量活性水素含有化合物に分けられる。

【0016】

上記高分子量活性水素含有化合物としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポリオール等が挙げられる。

【0017】

ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量300~6,000）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ヒドロキノン及びそれらのアルキレンオキシド付加体等のグリコール成分とコハク酸、アジピン酸

、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸及びこれらのヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の酸成分とから脱水縮合反応によって得られるポリエステルの他にε-カプロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステルポリオール及びこれらの共重合ポリエステルポリオールが挙げられる。

【0018】

ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、しょ糖、アコニット糖、トリメリット酸、ヘミメリット酸、燐酸、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、1,2,3-プロパントリチオール、等の活性水素原子を少なくとも2個有する化合物の1種または2種以上を開始剤として、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン、等のモノマーの1種または2種以上を常法により付加重合したもの、又は上記モノマーをカチオン触媒、プロトン酸、ルイス酸等を触媒として開環重合したものが挙げられる。

【0019】

ポリカーボネートポリオールとしては、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール等のグリコールとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、

ジフェニルカーボネート、ホスゲンとの反応により得られる化合物が挙げられる。

【0020】

上記低分子量活性水素含有化合物としては、好ましくは分子量300以下の分子内に少なくとも2個以上の活性水素を含有する化合物で、例えば、ポリエステルポリオールの原料として用いたグリコール成分；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物等があり、この他に更にエチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,2-シクロヘキサレンジアミン、1,4-シクロヘキサレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、ヒドラジン類、酸ヒドラジド類、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等のポリアミンが挙げられる。

【0021】

本発明の水系ウレタン樹脂は感熱凝固温度が40～90℃である以外は特に組成、構造上の限定を受けるものではないが、本発明で好ましい水系ウレタン樹脂は、ウレタン樹脂の軟化温度が少なくとも100℃以上のものである。軟化温度が100℃未満では乾燥工程での多孔質の形成が阻害され、更に、得られた多孔質層が水、溶剤、湿熱、光等により劣化しやすくなるため好ましくない。更に好ましくは120～240℃の軟化温度を有する水系ウレタン樹脂である。

【0022】

尚、本発明でいうところの軟化温度とは、高化式フローテスターを使用して、荷重10kgf、内径1mmかつ長さ1mmのオリフィスを使用し、昇温速度3℃/分で測定した時の流動開始温度を指すものである。

【0023】

かかる軟化温度を有するウレタン樹脂の構造としては、リニヤー構造あるいは分岐構造を有するウレタン樹脂が使用できるが、本発明で特に好ましいのは、分岐構造を有するウレタン樹脂である。その分岐の濃度としては、ウレタン樹脂固

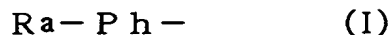
形分 1 kg 当たり 0.01~0.8 mol が好ましい。分岐濃度が 0.01 mol より小さい場合は、得られた多孔質層が水、溶剤、湿熱、光等により劣化しやすく、また分岐濃度が 0.8 mol 以上の場合は、多孔質層は形成されるものの粒子間の造膜性が極端に悪くなるため、皮膜としての機械的強度、耐久性が低下するため好ましくない。更に好ましくは、0.02~0.3 mol である。かかる分岐構造を得るために使用される原料としては、前記三官能以上のポリオール、ポリアミン、あるいは前記ジイソシアネートを公知の技術で変性して得られる多官能ポリイソシアネートが挙げられる。

【0024】

本発明の水系ウレタン樹脂の製造に用いられる特定の HLB を有する乳化剤としては、HLB が 10~18 であるノニオン性乳化剤が好ましい。ここで言う「HLB」とは、最終的に使用するノニオン性乳化剤全体の HLB であり、複数のノニオン性乳化剤を使用する場合は、それらの乳化剤の HLB を加重平均して求めたものである。

【0025】

HLB が 10~18 のノニオン性乳化剤としては従来公知の乳化剤が使用できるが、本発明の水系ウレタン樹脂組成物の多孔質層の形成を容易にし、及び繊維基材に含浸あるいはコーティング加工した場合に溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与えるためには、特に下記構造式 (I) で表される骨格を有するノニオン性乳化剤を使用する事が好ましい。



R : 炭素数 1~9 のアルキル基、アリール基あるいはアルキルアリール基

a : 1~3 の整数

Ph : フェニル環残基

【0026】

具体的には、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジオクチルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキ

ルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンモノスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレントリスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノスチレン化メチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化メチルフェニルエーテル及びこれらの混合物を含むポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル類；ポリオキシエチレンクミルフェノールエーテル；ポリオキシエチレントリベンジルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンベンジルフェノールエーテル類が挙げられ、これら単独で使用されるか、あるいは併用しても差し支えない。

【0027】

かかる乳化剤の使用量は、特に限定されないが、水系ウレタン樹脂(イ)の固形分当たり、好ましくは1～20重量%で、更に好ましくは2～10重量%である。

また、本発明の効果を損なわない範囲において、他の乳化剤を併用しても差し支えない。かかる乳化剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレン長鎖アルキルエーテル類；ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート等、あるいはポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレングリコールのブロックあるいはランダムポリマー、ポリアミンのポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレン付加物等；オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルフォネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩等のアニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニル硫酸塩等のノニオンアニオン系乳化剤が挙げられる。

【0028】

本発明の水系ウレタン樹脂(イ)を得るために前記乳化剤以外に親水成分をウレタン樹脂中に導入することができる。かかる親水成分としては、ノニオン性親水基が特に好ましい。かかるノニオン性親水基を導入するために用いられる原料としては、分子内に少なくとも1個以上の活性水素原子を有し、かつエチレンオキ

サイドの繰り返し単位からなる基、エチレンオキサイドの繰り返し単位とその他のアルキレンオキサイドの繰り返し単位からなる基を含有するノニオン性の化合物が挙げられる。

【0029】

本発明の水系ウレタン樹脂において、特に好ましいノニオン性親水基含有化合物としては、(A) エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも50重量%以上含有するポリオキシアルキレングリコール及び／又は(B) エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも50重量%以上含有する片末端ポリオキシアルキレングリコールである。

【0030】

ポリオキシアルキレングリコール(A)及び片末端ポリオキシアルキレングリコール(B)としては、分子量200～6,000のポリエチレングリコール、又はブロックあるいはランダム型のポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシブチレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシアルキレン共重合体グリコール、及びそれらのメチルエーテル、エチルエーテル、ブチルエーテル等のモノアルキルエーテル類が挙げられる。

【0031】

またかかるポリオキシアルキレングリコール(A)及び片末端ポリオキシアルキレングリコール(B)の含有量は、本発明の水系ウレタン樹脂の固形分中にそれぞれ1～10重量%であることが好ましい。

【0032】

本発明で用いられる特定の感熱凝固温度を有する水系ウレタン樹脂は、前記したように基本的にはノニオン性の水系ウレタン樹脂が好ましいが、本発明のその他の実施態様として、感熱凝固性を付与するために感熱凝固剤を含有した水系ウレタン樹脂を用いることもできる。

【0033】

かかる水系ウレタン樹脂としては、前記したノニオン性の水系ウレタン樹脂の他に、更にウレタン樹脂骨格中に親水成分としてカルボキシル基を含有したもの

が挙げられる。

【0034】

かかるカルボキシル基を導入するために用いられる原料としては、例えば、分子内に少なくとも1個以上の活性水素原子を有し、かつ少なくとも一つのカルボキシル基を含有する化合物が挙げられる。かかるカルボキシル基含有化合物としては、例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2, 6-ジオキシ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸等のカルボン酸含有化合物及びこれらの誘導体又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオールが挙げられる。これらのカルボキシル基を中和するために用いられる塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の不揮発性塩基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類、アンモニア等の揮発性塩基が挙げられる。

【0035】

かかるカルボキシル基の含有量は、最終的に得られるウレタン樹脂固形分中の酸価として好ましくは0～15、より好ましくは1～10であることが必要である。酸価が15を越えると、十分な感熱凝固性が得られなかったり、配合安定性が不安定になったり、耐水性等の耐久性が低下するため好ましくない。

【0036】

また本発明で用いられる感熱凝固剤としては、例えば、珪弗化ナトリウム、珪弗化カリウム；塩酸、硝酸、硫酸、リン酸のアンモニウム塩、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、バリウム、ニッケル、スズ、鉛、鉄及びアルミニウム等の多価金属塩；セルロースメチルエーテル、ポリビニルメチルエーテル等のような冷水に可溶性で温水に不溶性であるメチルエーテル基を有する高分子化合物；ポリエーテルチオエーテルグリコール類、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン系化合物；アルキルフェノール-ホルマリン縮合物のアルキレンオキシド付加物、あるいは特開昭51-127142号報、特開昭51-63841号報、特開昭60-65015号報記載のポリエーテルウレタン等が

挙げられ、これら単独であるいは併用して使用される。

【0037】

かかる感熱凝固剤は、水系ウレタン樹脂の製造途中あるいは製造後に添加するか、あるいは会合型増粘剤(II)を配合する時に一緒に添加配合されても構わない。

【0038】

本発明にかかわる水系ウレタン樹脂（末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー②を含む）は、従来公知の方法で製造され、例えば、前記ジイソシアネートと活性水素含有化合物（親水成分も含む）を、イソシアネート基と活性水素基の当量比をそれぞれウレタン樹脂の場合は、好ましくは0.8:1~1.2:1、より好ましくは0.9:1~1.1:1の比率で、また末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの場合は、好ましくは1.1:1~3:1、より好ましくは1.2:1~2:1の比率で、好ましくは20~120℃、より好ましくは30~100℃にて反応する。

【0039】

これらの反応は、無溶剤下にて行なうこともできるが、反応系の反応制御あるいは粘度低下等の目的で有機溶剤を使用することもできる。かかる有機溶剤はとくに限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類が挙げられるが、蒸留除去が容易な比較的沸点が低いものを用いることが好ましい。

【0040】

かくして得られた水系ウレタン樹脂(I)（②末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー）は、前記ノニオン性の乳化剤を使用して従来公知の方法で水に分散される。末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを使用した場合は、水に分散させた後に、引き続き前記ポリアミンあるいは水で鎖伸長される。

またウレタン樹脂あるいは末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに親水成分としてカルボキシル基を導入した場合は、ウレタン化反応の前、途中、

反応後、あるいは水に分散させる際に前記中和剤を使用して中和され、水に分散される。

【0041】

本発明の水系ウレタン樹脂(イ)は、繊維基材中への浸透性、会合型増粘剤との組み合わせによるシャープな感熱凝固性と、更に乾燥後に強靱な多孔質層を形成するためには、平均粒子径が少なくとも $0.1\mu\text{m}$ 以上である事が好ましい。平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合は、マイグレーションあるいは多孔質層の形成能が低下するため不適當である。更に好ましい範囲は、 $0.15\sim 5\mu\text{m}$ である。ここで言う平均粒子径は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置であるLA-910（(株)堀場製作所製）の体積基準で測定した場合のメジアン径を指す。

【0042】

かくして得られた水系ウレタン樹脂(イ)は、反応のために有機溶剤を使用した場合は、最終的に有機溶剤を減圧蒸留等により蒸留除去し、実質的に有機溶剤を含有しない水系ウレタン樹脂として用いられる。

【0043】

又、本発明の水系ウレタン樹脂(イ)を製造する際に、本発明の効果を損なわない範囲において、水に加えてその他の水系分散体や水分散液、例えば酢ビ系、エチレン酢ビ系、アクリル系、アクリルスチレン系等のエマルジョン；スチレン・ブタジエン系、アクリロニトリル・ブタジエン系、アクリル・ブタジエン系等のラテックス；ポリエチレン系、ポリオレフィン系等のアイオノマー；ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ系樹脂等の各種水系分散体、水分散液を併用してもよい。

【0044】

かくして有機溶剤を除去して得られた水系ウレタン樹脂は、固形分が約10～60重量%、好ましくは15～50重量%の実質的に無溶剤の水分散体である。しかしながらやむ終えず沸点 100°C 以上の有機溶剤を水系ウレタン樹脂の製造に使用しなければならない場合でも、水系分散体の全重量当たり20重量%までにそのような有機溶剤の使用量は止めるべきである。

【0045】

本発明で用いられる会合型増粘剤(II)は、シャープな感熱凝固性を付与するとともに、多孔質層を形成し、かつ繊維基材に含浸あるいはコーティング加工した場合に溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与えるためには必須の成分である。かかる会合型増粘剤は公知であり、例えば特開昭54-80349号公報、特開昭58-213074号公報、特開昭60-49022号公報、特公昭52-25840号公報、特開平9-67563号公報、特開平9-71766号公報等に記載されたウレタン系の会合型増粘剤や、特開昭62-292879号公報、特開平10-121030号公報記載のノニオン性ウレタンモノマーを会合性モノマーとして他のアクリルモノマーと共重合して得られる会合性増粘剤、あるいはWO9640815記載のアミノプラスト骨格を有する会合型増粘剤等が挙げられる。

【0046】

これら会合型増粘剤の市販品の例としては、例えばRHEOX社のRHEOLATE 216, 266、Bernd Schwegmann社製のSchweggo Pur 8020, Pur 8050、MUNZING CHEMIE GMBH社製のTafigel PUR40, PUR45, PUR60、BASF社製のCollacral PU85、ヘキスト社製のBORCHIGEL L75N、ローム・アンド・ハース社製のプライマル QR-708, RM-825, RM-870, RM-1020, RM-2020NPR, SCT-200, SCT-270, RM-8W, RM-4, TT-935、第一工業製薬社製のDKシックナーSCT-275、旭電化社製のアデカノールUH-420, UH540, UH-550, UH-750、サンノブコ社製のSNシックナー603, 612, A-803, A-812, A-814、三洋化成社製のエレミノールN62、ビスライザーAP-2、Sud-Chemie社製のOPTIFLO L150, M210, H400等が挙げられる。

【0047】

これらの会合型増粘剤の中でも、特に末端に疎水基を含有し、分子鎖中にウレタン結合を含有するウレタン系の会合型増粘剤が好ましく、具体的には下記構造式を有する会合型増粘剤、あるいはこれらの反応混合物が挙げられる。

【0048】

(II) $R_1-X-(PEG-X-R_2-X)_m-PEG-X-R_1'$

(R_1, R_1' : 炭素数 8 ~ 36 のアルキル基あるいは芳香環を有する炭化水素基で R_1 と R_1' は同一でも異なっても良い、 R_2 : NCO 基を除く炭素数 6 ~ 36 のジイソシアネート残基、 X : ウレタン結合、 PEG : 分子量 1,500 ~ 33,000 のポリエチレングリコール残基、 m : 0 以上の整数)

【0049】

(III) $R_1-Y-R_2-(X-PEG-X-R_3)_m-X-PEG-X-R_2-Y-R_1'$

(R_1, R_1' : 炭素数 8 ~ 36 のアルキル基あるいは芳香環を有する炭化水素基で R_1 と R_1' は同一でも異なっても良い、 R_2, R_3 : NCO 基を除く炭素数 6 ~ 36 のジイソシアネート残基で R_2 と R_3 は同一でも異なっても良い、 X : ウレタン結合、 Y : ウレタン結合あるいはウレア結合、 PEG : 分子量 1,500 ~ 33,000 のポリエチレングリコール残基、 m : 0 以上の整数)

【0050】

(IV) $R_1-(OA)_p-X-R_2-(X-PEG-X-R_3)_m-X-(AO)_q-R_1'$

(R_1, R_1' : 炭素数 8 ~ 36 のアルキル基あるいは芳香環を有する炭化水素基で R_1 と R_1' は同一でも異なっても良い、 R_2, R_3 : NCO 基を除く炭素数 6 ~ 36 のジイソシアネート残基で R_2 と R_3 は同一でも異なっても良い、 X : ウレタン結合、 A : 炭素数 2 ~ 4 の炭化水素で少なくともエチレンを含む炭化水素残基、 m : 0 以上の整数、 p, q : 1 ~ 200 の整数で p と q は同一でも異なっても良い)

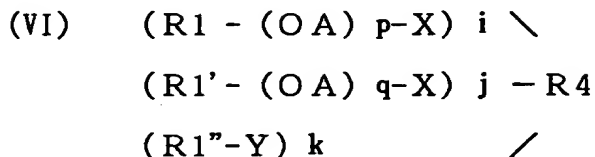
【0051】

(V) $(R_1-(OA)_p-X)_i \setminus$
 $(R_1'-(OA)_q-X)_j - R_4$
 $(R_1''-(OA)_r-X)_k /$

(R_1, R_1', R_1'' : 炭素数 8 ~ 36 のアルキル基あるいは芳香環を有する炭化水素基で、 R_1, R_1' と R_1'' は同一でも異なっても良い、 R_4 : NCO 基を除く多官能ポリイソシアネート残基、 A : 炭素数 2 ~ 4 の炭化水素で少なくともエチレンを含む炭化水素残基、 X : ウレタン結合、 i, j, k : 0 以上の整数でか

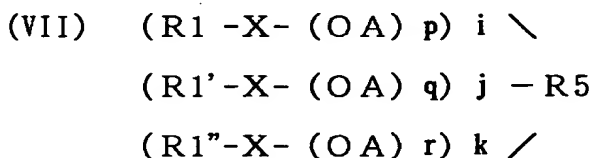
つ $(i + j + k)$ が 3 以上の整数、 $p, q, r : 1 \sim 200$ の整数で、 p, q と r は同一でも異なっても良い)

【0052】



($R1, R1', R1''$: 炭素数 8~36 のアルキル基あるいは芳香環を有する炭化水素基で、 $R1, R1'$ と $R1''$ は同一でも異なっても良い、 $R4$: NCO 基を除く多官能ポリイソシアネート残基、 A : 炭素数 2~4 の炭化水素で少なくともエチレンを含む炭化水素残基、 X : ウレタン結合、 Y : ウレタン結合あるいはウレア結合、 $i, j, k : 0$ 以上の整数でかつ $(i + j + k)$ が 3 以上の整数、 $p, q : 1 \sim 200$ の整数で、 p と q は同一でも異なっても良い)

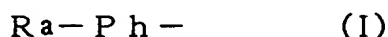
【0053】



($R1, R1', R1''$: 炭素数 8~36 のアルキル基あるいは芳香環を有する炭化水素基で、 $R1, R1'$ と $R1''$ は同一でも異なっても良い、 $R5$: 活性水素を除く多官能ポリオールあるいはポリアミン残基、 A : 炭素数 2~4 の炭化水素で少なくともエチレンを含む炭化水素残基、 X : ウレタン結合、 $i, j, k : 0$ 以上の整数でかつ $(i + j + k)$ が 3 以上の整数、 $p, q, r : 1 \sim 200$ の整数で、 p, q と r は同一でも異なっても良い)

【0054】

更に、本発明の水系ウレタン樹脂組成物の感熱凝固性をシャープにするとともに多孔質層の形成を容易にし、更に繊維基材に含浸あるいはコーティング加工した場合に溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与えるためには、会合型増粘剤の末端の疎水基が、特に下記構造式 (I) で表される骨格を有する事が好ましい。



R : 炭素数 1～9 のアルキル基、アリール基あるいはアルキルアリール基

a : 1～3 の整数

Ph : フェニル環残基

具体的には、ノニルフェニル、ジノニルフェニル、オクチルフェニル、ジオクチルフェニル等のアルキルフェニル基；モノスチレン化フェニル、ジスチレン化フェニル、トリスチレン化フェニル、モノスチレン化メチルフェニル、ジスチレン化メチルフェニル、及びこれらの混合物を含むスチレン化フェニル基；トリベンジルフェニル等のベンジルフェニル基；p-（ α -クミル）フェニル基等が挙げられ、これら単独で使用されるか、あるいは併用しても差し支えない。

【0055】

またこれら会合型増粘剤の使用量は、固形分比で水系ウレタン樹脂 100 重量部に対して 0.1～20 重量部が必要であり、好ましくは 0.3～10 重量部である。会合型増粘剤の使用量が 0.1 重量部未満では、多孔質層を形成せず、しかも繊維基材に含浸あるいはコーティング加工した場合に溶剤系と同等の充実感、腰のある風合いを得ることはできない。逆に 20 重量部を越えると、感熱凝固性は向上し多孔質層の形成は促進されるものの、耐水性が低下するとともに、繊維基材に含浸あるいはコーティング加工した場合に風合いが硬くなり過ぎてしまい不適當である。

【0056】

かくして本発明の水系ウレタン樹脂組成物は(i)感熱凝固温度が 40～90℃である水系ウレタン樹脂と、(ii)会合型増粘剤を、水系ウレタン樹脂の感熱凝固温度より十分に低い温度で、添加して十分に均一混合することによって得られる。あるいは会合型増粘剤を水系ウレタン樹脂の製造する途中で添加配合することも可能である。ただしその場合は、会合型増粘剤を含んだ水系ウレタン樹脂の感熱凝固温度より十分に低い温度で製造することは言うまでもない。

【0057】

本発明の水系ウレタン樹脂組成物には、本発明の感熱凝固性及び多孔質層の形成を阻害しない範囲で他の水分散体、例えば酢ビ系、エチレン酢ビ系、アクリル

系、アクリルスチレン系等のエマルジョン；スチレン・ブタジエン系、アクリロニトリル・ブタジエン系、アクリル・ブタジエン系等のラテックス；ポリエチレン系、ポリオレフィン系等のアイオノマー；ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ系の水分散体を配合することができる。

【0058】

また上記水分散体に加えて、造膜性を改良する目的でアルキレングリコール誘導体、あるいは脂肪族ジカルボン酸のジアルキルエステル、N-メチルピロリドン等の造膜助剤を、また加工適性を改善する目的でフッ素系のレベリング剤、ジアルキルスルホサクシネート系等の乳化剤、アセチレングリコール誘導体等の各種レベリング剤、浸透剤等を配合しても構わない。更に機械発泡による加工適性を付与する目的で、ステアリン酸アンモニウム、高級脂肪酸の金属塩、ジアルキルスルホサクシネート系乳化剤等の発泡剤を配合しても良い。あるいは配合液の発泡を抑制する目的で、鉱物油系、アマイド系、シリコーン系等の各種消泡剤あるいはエタノール、イソプロピルアルコール等の少量のアルコール類を配合することも可能である。

【0059】

更に着色を目的として水溶性あるいは水分散性の各種無機、有機顔料を配合することができ、また炭酸カルシウム、タルク、水酸化アルミ、シリカ、ガラス繊維等の無機フィラーや、セルロースパウダー、プロテインパウダー、シルクパウダー、有機短繊維等の有機フィラーを配合することもできる。また上記水分散体の耐光性、耐熱性、耐水性、耐溶剤性等の各種耐久性を改善する目的で酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤等の安定剤を水系ウレタン樹脂の製造工程中か、その製造後に添加することもできる。或いはまたエポキシ樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート化合物、アジリジン化合物、ポリカルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物等の架橋剤を配合して使用することもできる。

【0060】

本発明の水系ウレタン樹脂組成物は、好ましくは最終的には樹脂固形分5～50重量%、より好ましくは10～40重量%に調整されて使用される。

【0061】

本発明の水系ウレタン樹脂組成物は、常温での安定性に優れ、かつシャープな感熱凝固性と多孔質形成性を有するので、天然繊維、合成繊維、無機繊維等の紙、不織布、あるいは編織布等の各種繊維基材に対して含浸あるいはコーティング等により加工され、従来の溶剤系ウレタン樹脂に匹敵する風合い、特に充実感と腰のある風合いを与えるものである。

【0062】

本発明の水系ウレタン樹脂組成物の多孔質を形成させる方法としては、該水系ウレタン樹脂組成物を上記基材に加工した後、該水系ウレタン樹脂組成物の感熱凝固温度以上に、熱風、温水、スチーム、赤外線、電磁波、高周波等の手段によって加熱し、引き続き水分を蒸発させる事により得られる。本発明の水系ウレタン樹脂組成物の特徴を最大限に発揮させるには、特にスチーム、電磁波による感熱凝固法が好ましい。

【0063】

かくして本発明の水系ウレタン樹脂組成物は、靴、鞆、衣料、椅子やソファ等の家具、車両シートやハンドル等の自動車用内装材、透湿防水素材等の各種合成皮革、人工皮革、あるいは研磨材、フェルトペンの芯材、各種注型製品等の処理剤として有用である。

【0064】

【実施例】

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。実施例中の「部」は「重量部」を示す。

【0065】

[水系ポリウレタン樹脂の合成例]

(合成例A)

分子量1,000のポリテトラメチレングリコール500部、1,4-ブタンジオール10.0部、トリメチロールプロパン10.9部、分子量600のポリエチレングリコール48.2部とイソホロンジイソシアネート235.0部をメチルエチルケトン433部中でジブチル錫ジラウレート0.2部の存在下、NCO%が1.7%に達するまで70℃で反応させ末端イソシアネート基含有ウレタ

ンプレポリマーを得た。このウレタンプルポリマーをポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル (HLB = 14) 48.2部を溶解させた乳化剤水溶液 1254部と混合してホモミキサーで乳化分散させた後、無水ピペラジン 20部を溶解させた鎖伸長剤水溶液 206部を添加して鎖伸長を行わせた。次いで減圧下メチルエチルケトンを留去して固形分 40%、平均粒子径 $0.3\ \mu\text{m}$ 、感熱凝固温度 48°C の水系ウレタン樹脂 A を得た。また、その乾燥皮膜の軟化温度は 195°C であった。

【0066】

(合成例 B)

分子量 1,000 の 1,4-ブタンジオール/アジピン酸のポリエステル 500部、トリメチロールプロパン 14.7部、分子量 1,000 のポリエチレングリコールモノメチルエーテル 40.8部と 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 256.8部をトルエン 348部中で、NCO% が 2.5% に達するまで 80°C で反応させ末端イソシアネート基含有ウレタンプルポリマーを得た。このウレタンプルポリマーをポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (HLB = 16) 40.6部とポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (HLB = 12) 40.6部を溶解させた乳化剤水溶液 894部と混合してホモミキサーで乳化分散させた後、無水ピペラジン 26部を溶解させた鎖伸長剤水溶液 260部を添加して鎖伸長を行わせた。次いで減圧下トルエンを留去して固形分 50%、平均粒子径 $1.5\ \mu\text{m}$ 、感熱凝固温度 62°C の水系ウレタン樹脂 B を得た。また、その乾燥皮膜の軟化温度は 210°C であった。

【0067】

[会合型増粘剤の合成例]

(合成例 a)

分子量 8,000 のポリエチレングリコール 600部、ジスチレン化メチルフェノールのエチレンオキサイド 12モル付加物 133部を仕込み減圧下に 105°C で脱水した後、イソホロンジイソシアネート 37部を加え $80\sim 90^\circ\text{C}$ で 4 時間反応させたものを、水に溶解させて固形分 20% の会合型増粘剤 a を得た。

(合成例 b)

分子量 6, 0 0 0 のポリエチレングリコール 5 0 0 部、ノニルフェノールのエチレンオキサイド 1 7 モル付加物 2 3 4 部を仕込み減圧下に 1 0 5 ℃ で脱水した後、ヘキサメチレンジイソシアネート 3 5 部を加え 8 0 ~ 9 0 ℃ で 4 時間反応させたものを、水に溶解させて固形分 2 0 % の会合型増粘剤 b を得た。

【 0 0 6 8 】

(実施例 1)

水系ウレタン樹脂 A 5 0 部に対して、会合型増粘剤 a を 2 部を予め水 4 8 部で希釈溶解した水溶液を配合し、ウレタン樹脂濃度が 2 0 % の水系樹脂組成物を調整した。この水系ウレタン樹脂組成物をポリエステル繊維からなる目付 3 0 0 g / m ² の不織布に含浸し、マングルでウェットピックアップ 2 5 0 % となるよう絞った。次いで 1 0 0 ℃ の飽和水蒸気中に 2 分間静置し、その後 1 0 0 ℃ の乾燥機で 2 0 分乾燥した。また、この水系ウレタン樹脂組成物は常温で 1 ケ月静置しても安定であった。

【 0 0 6 9 】

(実施例 2)

会合型増粘剤 b を使用した以外は実施例 1 と同様に水系ウレタン樹脂組成物を調整し、実施例 1 と同様に加工を行った。また、この水系ウレタン樹脂組成物は常温で 1 ケ月静置しても安定であった。

【 0 0 7 0 】

(実施例 3)

水系ウレタン樹脂 B を使用した以外は実施例 1 と同様に水系ウレタン樹脂組成物を調整し、実施例 1 と同様に加工を行った。また、この水系ウレタン樹脂組成物は常温で 1 ケ月静置しても安定であった。

【 0 0 7 1 】

(実施例 4)

水系ウレタン樹脂 B を使用した以外は実施例 2 と同様に水系ウレタン樹脂組成物を調整し、実施例 2 と同様に加工を行った。また、この水系ウレタン樹脂組成物は常温で 1 ケ月静置しても安定であった。

【 0 0 7 2 】

(比較例 1)

水系ウレタン樹脂としてボンディック 1 8 5 0 N S (大日本インキ化学工業社製、感熱凝固温度 1 0 0 ℃ 以上) を使用した以外は実施例 1 と同様に加工を行った。

【 0 0 7 3 】

(比較例 2)

会合型増粘剤を無添加とした以外は実施例 1 と同様に加工を行った。

【 0 0 7 4 】

(比較例 3)

水系ウレタン樹脂 A 5 0 部に対して、アルカリ可溶型アクリル系増粘剤であるボンコート H V (大日本インキ化学工業社製) 2 部を予め水 4 7 部で希釈溶解し、更に 2 8 % アンモニア水を 1 部添加して増粘させた水溶液を配合して水系ウレタン樹脂組成物を調整し、実施例 1 と同様に加工を行った。また、この水系ウレタン樹脂組成物は 1 ケ月静置しても安定であった。

これらの評価結果を以下の表に示す。

【 0 0 7 5 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
水系ウレタン樹脂	合成例 A	合成例 A	合成例 B	合成例 B
水系ウレタン樹脂の感熱凝固温度 (℃)	4 8	4 8	6 2	6 2
増粘剤	合成例 a	合成例 b	合成例 a	合成例 b
水系ウレタン樹脂組成物の静置安定性	良好	良好	良好	良好
凝固方法	スチーム	スチーム	スチーム	スチーム
マイグレーションの有無	○	○	○	○
多孔質層の形成	○	○	○	○
加工布風合	○	○	○	○

【0 0 7 6】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
水系ウレタン樹脂	1850NS	合成例 A	合成例 A
水系ウレタン樹脂の感熱凝固温度 (℃)	>100	4 8	4 8
増粘剤	合成例 a	無	HVカンモニア
水系ウレタン樹脂組成物の静置安定性	良好	良好	良好
凝固方法	チーム	スチーム	スチーム
マイグレーションの有無	×	○	○
多孔質層の形成	×	×	×
加工布風合	×	△	×

【0 0 7 7】

<評価方法>

マイグレーションの有無 :

加工布の断面の電子顕微鏡写真によりウレタン樹脂の充填状態を目視観察した。

<判定> ○ : マイグレーションも無く均一に充填された状態

×

 : マイグレーションが有り不均一な充填状態

【0 0 7 8】

多孔質層の形成 :

加工布の断面の電子顕微鏡写真により充填されたウレタン樹脂の表面が多孔質を形成しているか否かを目視観察した。

<判定> ○ : 多孔質有り × : 多孔質無し

【0 0 7 9】

加工布風合 :

加工布を触感により評価した。

〈判定〉○：腰感があり、充実感有り

△：腰感、充実感にやや劣る

×：腰感、充実感全く無し

【0080】

以上の実施例・比較例より、本発明の水系ウレタン樹脂組成物が、静置安定性に優れ、感熱凝固によりマイグレーションもなく繊維間に均一充填され、乾燥後に多孔質層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与える加工布が得られることを確認した。

【0081】

【発明の効果】

本発明の水系ウレタン樹脂組成物は、(イ) 特定の感熱凝固温度を有する水系ウレタン樹脂と(ロ) 会合型増粘剤とからなることにより、常温では安定であって、かつシャープな感熱凝固性を有し、特に繊維基材に含浸加工あるいはコーティング加工した場合に、マイグレーションもなく繊維基材中に均一に充填され、かつ乾燥後に均一な多孔質層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感と腰のある風合いを与える加工布、特に人工皮革用に適したものである。

【0082】

【図面の簡単な説明】

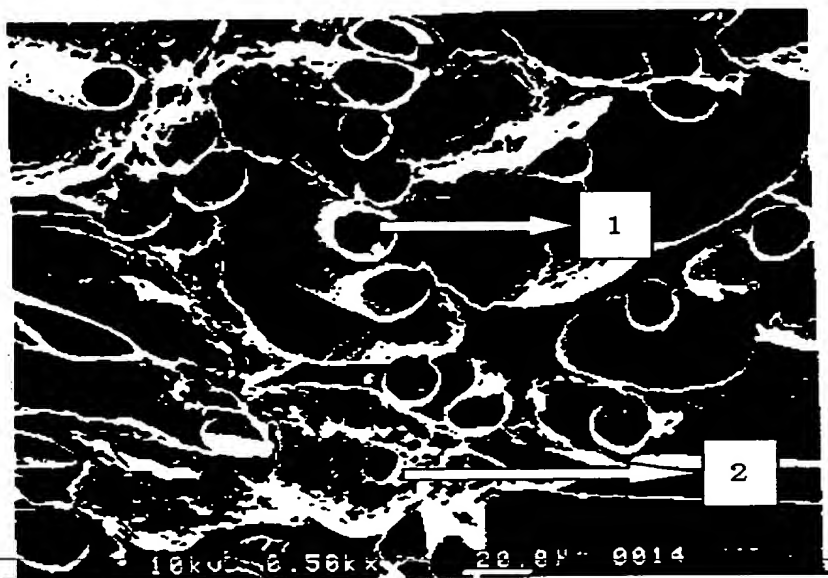
【図1】 第1図は、実施例1における加工布の断面の顕微鏡写真（500×）で、水系ウレタン樹脂が繊維基材に含浸し、多孔質構造を形成しているのが解る。

【符号の説明】

1. 繊維
2. 多孔質層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、常温では安定であって、かつシャープな感熱凝固性を有し、特に繊維基材に含浸加工あるいはコーティング加工した場合に、マイグレーションもなく繊維基材中に均一に充填され、かつ乾燥後に均一な多孔質層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感と腰のある風合いを与える繊維基材、特に人工皮革用に適した水系ウレタン樹脂組成物にある。

【解決手段】 本発明は、(イ)感熱凝固温度が40～90℃である水系ウレタン樹脂と、(ロ)会合型増粘剤からなる事を特徴とする多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物に関する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第030659号
受付番号	59900108222
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 2月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 2月 8日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002886]

1. 変更年月日 1990年 8月17日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
氏 名 大日本インキ化学工業株式会社
